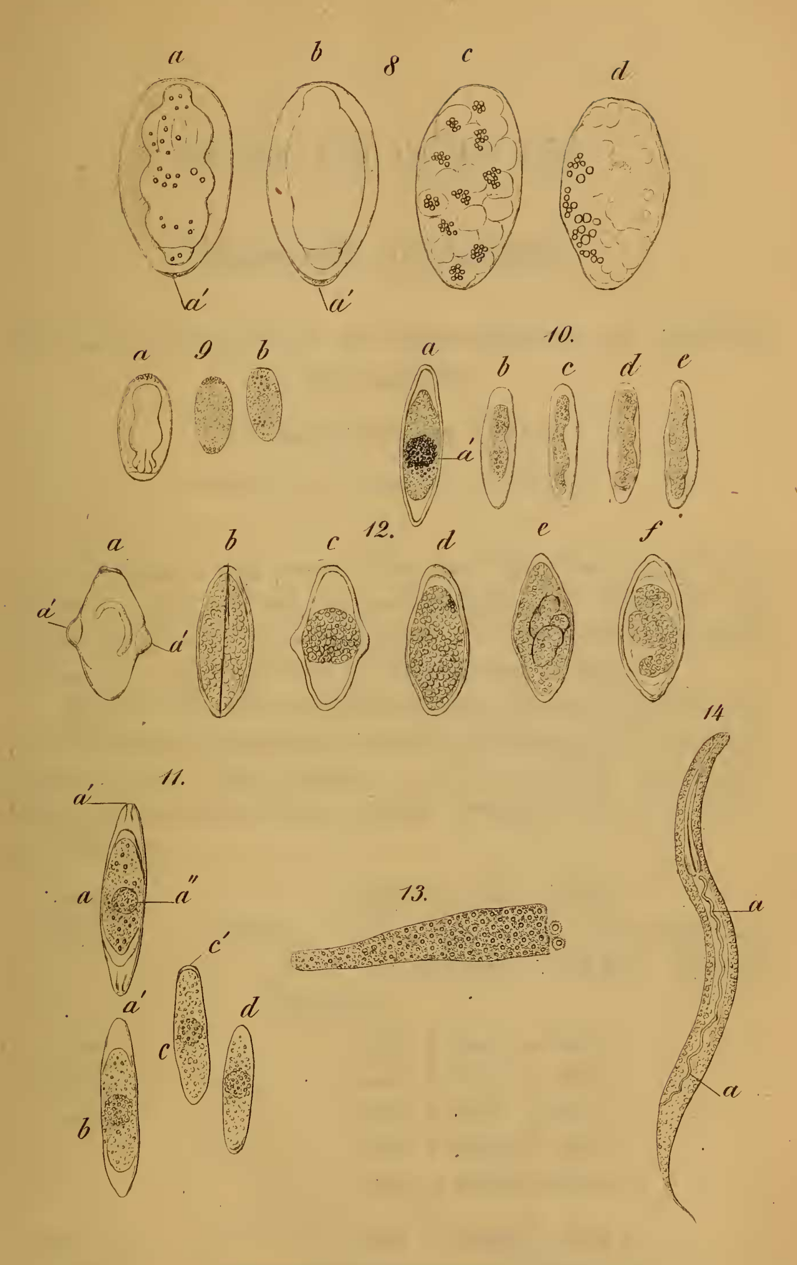


Aus d. k. k. Hof-u. Staatsdruckerei.



SITZUNG VOM 18. MAI 1855.

Eingesendete Abhandlungen.

Über neue Verbindungen des Chlorcadmiums mit basischen Chlormetallen.

Von Karl Ritter von Hauer.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 10. Mai 1855.)

I.

Wir kennen eine grosse Reihe von Chloriden der schweren Metalle, welche mit den Chlorverbindungen von Ammonium und Kalium Doppelsalze bilden. Beschränkter ist die Anzahl derjenigen, welche noch eine Verbindung mit Chlornatrium eingehen.

Eine kleine Anzahl ist endlich bekannt, welche mit Chlorbaryum und den weiteren Chlorverbindungen der elektropositiven Reihe Doppelsalze geben. Diese Chloride, so wie ihre näher untersuchten Doppelverbindungen mit Chlor-Baryum, Strontium, Calcium, Magnium sind folgende:

Antimon. $Sb\,Cl_3$	$2\,BaCl + SbC_3 + 5HO$ (ähnliche Verbindungen lassen sich nach Poggiale mit Strontium, Calcium, Magnium darstellen)
Zinn. $SnCl$	$BaCl + SnCl + 4HO$
$SnCl_2$	$BaCl + SnCl_2 + 5HO$
	$SrCl + SnCl + 4HO$
	$SrCl + SnCl_2 + 5HO$
	$MgCl + SnCl_2 + 5HO$
Quecksilber. $HgCl$	$BaCl + 2HgCl + 2HO$
	Chlorquecksilberstrontium (Bonsdorff).

$CaCl + 2HgCl + 6HO$
$CaCl + 5HgCl + 8HO$
$MgCl + HgCl + 6HO$
$MgCl + 3HgCl + 5HO$

Gold. $AuCl_3$ — Dreifach Chlorgoldbaryum (Bonsdorff).
Dreifach Chlorgoldstrontium „

$CaCl + AuCl_3 + 6HO$
$MgCl + AuCl_3 + 12HO$

Platin. $PtCl_2$ — $BaCl + PtCl_2 + 4HO$
$SrCl + PtCl_2 + 8HO$
$CaCl + PtCl_2 + 8HO$
$MgCl + PtCl_2 + 6HO$

Palladium. — Einfach-Chlorpalladbaryum
Einfach-Chlorpalladcalcium
Einfach-Chlorpalladmagnium (Bonsdorff).

Auf die von Bequerel auf galvanischem Wege dargestellten Verbindungen ist hier keine Rücksicht genommen, weil sie nicht näher bekannt sind, und jedenfalls einen andern Charakter haben dürften, als die angeführten Salze.

Aus dieser übersichtlichen Darstellung geht hervor, dass alle angeführten Chloride die Fähigkeit besitzen, ausser dem Baryumdoppelsalze auch noch weitere Doppelverbindungen einzugehen. Es scheint also das Baryumsalz eine gewisse Grenze zu bilden. Ist dieses nicht darstellbar, so sind mit dem betreffenden Chloride auch keine weiteren Doppelverbindungen, ausser jenen mit den Chlormetallen der Alkalien zu erhalten. Geht hingegen das Chlorid eines Metalles die Doppelverbindung mit Chlorbaryum ein, so vermag es wirklich die Rolle einer Säure zu spielen, und bildet dann natürlich noch weitere Doppelsalze mit ähnlichen Chlormetallen. Dass nicht blos die höheren Chlorstufen der Metalle diese Fähigkeit besitzen, beweist das Zinn, dessen Chlorür solche Verbindungen bildet. Auch die Verbindungen des Palladiums scheinen ähnlicher Natur zu sein.

Da ich nun vor einiger Zeit eine Doppelverbindung des Chlorcadmiums mit Chlorbaryum dargestellt habe [1], ein Salz welches

[1] Siehe Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften. Band XV, Seite 36.

sich durch hohe Krystallisationsfähigkeit auszeichnet, so war es interessant zu versuchen, ob Cadmium nicht analog den angeführten Metallen gleichfalls weitere Doppelverbindungen mit basischen Chlormetallen zu bilden fähig sei.

In der That rechtfertigte der Erfolg der angestellten Versuche die ausgesprochene Voraussetzung. Es gelang zahlreiche Doppelsalze des Chlorcadmiums mit den Chlorverbindungen von Strontium, Calcium, Magnium, Mangan etc. darzustellen.

Da das Einfach-Chlorcadmium bis jetzt die einzige bekannte Chlorstufe dieses Metalles ist, so sind diese Salze vor der Hand jenen anzureihen, welche sich in Verbindung mit Zinnchlorür bilden. Doch ist es sehr wahrscheinlich, dass ein Cadmiumchlorür (Halbchlorcadmium) darstellbar ist, und das jetzige Einfach-Chlorcadmium ähnlich dem Einfach-Chlorquecksilber bereits eine höhere Chlorverbindung repräsentirt. Denn aus der Eingangs gegebenen Zusammenstellung geht hervor, dass das Zinnchlorür die einzige niedrige Chlorverbindung ist, welche derlei Doppelsalze bildet. Es gewinnt dies um so mehr an Wahrscheinlichkeit, da ein Cadmiumoxydul (Suboxyd Cd_2O) existirt, welches Marchand [1]) durch Glühen des oxalsauren Oxydes, unter Abhaltung des Zutrittes der atmosphärischen Luft, erhalten hat.

Für die neuerlichst dargestellten Doppelverbindungen des Chlorcadmiums, so wie eine Anzahl schon früher von mir beschriebener Verbindungen mit den Chlormetallen der Alkalien [2]), erscheint im Allgemeinen der Name Chlorcadmiate passend. Denn eben die Existenz dieser beträchtlichen Menge von Salzen beweist, dass das Chlorcadmium vorwiegend den Charakter eines elektronegativen Bestandtheiles repräsentire.

Ihrer chemischen Zusammensetzung nach lassen sich diese Salze in drei wohl unterscheidbare Gruppen sondern, indem das Chlorcadmium basische, neutrale und saure, oder halb-, einfach- und zweifachsaure Salze bildet.

---

[1]) Poggendorff's Annalen, 38. Band, Seite 145.

[2]) Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften, Band XIII, Seite 50 und Band XV, Seite 32.

Für diese drei Gruppen ergeben sich demnach die Bezeichnungen:

I. Chlor-Hemicadmiate,
II. Chlor-Monocadmiate,
III. Chlor-Bicadmiate.

Die Chlor-Hemicadmiate, in welchen 2 Atome des basischen Chlormetalles mit einem Atom Chlorcadmium verbunden sind, entsprechen der allgemeinen Formel:

$$2RCl + CdCl + xHO$$

in welcher R = Ammonium, Kalium etc. ist.

Diese Salze sind zumeist nicht darstellbar durch Verdunsten einer Lösung, welche die beiden Verbindungen in einem der Formel entsprechenden Mischungsverhältnisse, enthält. Sie erfordern zu ihrer Bildung in der Regel einen grossen Überschuss des basischen Chlormetalles.

Von den bereits früher von mir beschriebenen Salzen gehören in diese Gruppe die beiden wasserfreien Verbindungen von Ammonium und Kalium, welche nach den Formeln:

$$2H_4NCl + CdCl \text{ und}$$
$$2KaCl + CdCl$$

zusammengesetzt gefunden wurden. Werden die Salze dieser Gruppe in Wasser gelöst, so lassen sie sich meistens nicht umkrystallisiren, sondern werden zersetzt. Es schiesst nämlich zuerst ein Bicadmiat an, und erst nach Entfernung dieses, gibt die Mutterlauge beim weiteren Verdunsten wieder eine kleine Menge des Hemicadmiates. Die Salze dieser Abtheilung treten meistens in grossen Krystallen auf.

Die Chlor-Monocadmiate in welchen die beiden Chlormetalle einatomig zusammentreten, sind nach der allgemeinen Formel:

$$RCl + CdCl + xHO$$

zusammengesetzt.

Die Salze, die in diese Gruppe gehören sind nur in geringer Anzahl darstellbar. Von den in der oben citirten Abhandlung